

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-267844

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

G02B 5/30  
B29C 55/02  
C08J 5/18  
// B29K101:00  
B29L 7:00  
B29L 11:00  
C08L 1:12

(21)Application number : 2001-071485

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 14.03.2001

(72)Inventor : ITO YOJI

(54) PHASE DIFFERENCE FILM ROLL AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease defects or deposition of dust on a display screen when a polarizing plate produced from a phase difference type film in a roll state is used for a liquid crystal display device.

SOLUTION: The phase difference type film roll is manufactured by winding up the following phase difference type long film with a peelable protective film laminated on at least one surface of the film into a roll state. The phase difference type long film consists of a polymer long film having the retardations Re450, Re550 and Re650 at the wavelengths of 450, 550 and 650 nm, respectively, satisfying (1):  $0.6 < (Re450)/(Re550) < 0.97$  and (2):  $1.01 < (Re650)/(Re550) < 1.4$  and having the refractive index nx in the direction of the slow phase axis and ny in the direction perpendicular to the slow phase axis, both in the film plane and having refractive index nz in the thickness direction satisfying  $0.5 \leq (nx - nz)/(nx - ny) \leq 2$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-267844

(P 2002-267844A)

(43) 公開日 平成14年9月18日(2002. 9. 18)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2H049
B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	4F071
C 0 8 J 5/18	C E P	C 0 8 J 5/18	C E P 4F210
// B 2 9 K 101:00		B 2 9 K 101:00	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	
審査請求 未請求 請求項の数9		O L	(全13頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-71485(P2001-71485)

(22) 出願日 平成13年3月14日(2001. 3. 14)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 伊藤 洋士

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位相差フイルムロール及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ロール状位相差フイルムから作製された偏光板を液晶表示装置に用いた場合に、表示画面に生じる欠陥やゴミの付着を減少すること。

【解決手段】 波長450、550、および650nmでのレターデーション値(Re450、Re550、およびRe650)が、下記式(1)と(2)を満たす長\*

$$0.6 < (Re450) / (Re550) < 0.97 : (1)$$

$$1.01 < (Re650) / (Re550) < 1.4 : (2)$$

\* 尺状ポリマーフイルムからなり、該フイルム面内の遅相軸方向の屈折率 $n_x$ 、遅相軸に垂直な方向の屈折率 $n_y$ 、および厚み方向の屈折率 $n_z$ が、 $0.5 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$ を満たす長尺状位相差フイルムが、その少なくとも一方の表面に剥離可能な保護膜が積層された状態でロール状に巻き取られてなる位相差フイルムロール。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 波長 450 nm で測定したレターデーション値 (Re 450)、波長 550 nm で測定したレターデーション値 (Re 550)、および波長 650 nm で測定したレターデーション値 (Re 650) が、下記式 (1) および (2) を満足する長尺状ポリマーフィルムからなり、そして該ポリマーフィルム面内の遅相軸方\*

$$0.6 < (\text{Re } 450) / (\text{Re } 550) < 0.97 : (1)$$

$$1.01 < (\text{Re } 650) / (\text{Re } 550) < 1.4 : (2)$$

【請求項 2】 該保護膜が、水溶性ポリマーからなることを特徴とする請求項 1 に記載の位相差フィルムロール。

【請求項 3】 該水溶性ポリマーが、ゼラチン、アルブミン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、プルラン、ゼンタンガム、ペクチン、アルギン酸ソーダ、でんぷん、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリ-N-メチルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、および無水マレイン酸共重合体のうちのいずれかの部分加水分解物であることを特徴とする請求項 2 に記載の位相差フィルムロール。

【請求項 4】 該保護膜として、合成ポリマーから予め形成されたポリマーフィルムを用いることを特徴とする請求項 1 に記載の位相差フィルムロール。

【請求項 5】 該保護膜の厚さが、0.1 乃至 100  $\mu\text{m}$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の位相差フィルムロール。

【請求項 6】 該ポリマーフィルムが、ポリカーボネートまたは変性ポリカーボネートからなることを特徴とする請求項 1 に記載の位相差フィルムロール。

【請求項 7】 該ポリマーフィルムが、芳香族環を少なくとも二つ有し、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しない分子構造を有する化合物を含むセルロースアセートフィルムであることを特徴とする請求項 1 に記載の位相差フィルムロール。

【請求項 8】 ポリマーと溶媒とを含むポリマー溶液を溶液流延法により仮支持体上に流延して長尺状ポリマーフィルムを形成する工程、該ポリマーフィルムを仮支持体から剥離し、次いで延伸することにより所定の光学特性を有するポリマーフィルムからなる長尺状位相差フィルムを形成する工程、該位相差フィルムの少なくとも一方の表面に保護膜を剥離可能に設ける工程、そして保護膜が設けられた位相差フィルムをロール状に巻き取る工程を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 7 のうちのいずれかの項に記載の位相差フィルムロールの製造方法。

【請求項 9】 該保護膜を、位相差フィルムとして用いるポリマーフィルムの、仮支持体に接していた側の面に設けることを特徴とする請求項 8 に記載の位相差フィルムロールの製造方法。

\* 向の屈折率  $n_x$ 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率  $n_y$ 、および厚み方向の屈折率  $n_z$  が、 $0.5 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$  の関係を満足する長尺状位相差フィルムが、その少なくとも一方の表面に、該フィルムの表面を傷付けることなく剥離可能な保護膜が積層された状態でロール状に巻き取られてなる位相差フィルムロール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリマーフィルムからなる位相差フィルムに関する。特に本発明は、液晶表示装置に用いられる  $\lambda/4$  板もしくは  $\lambda/2$  板、光ディスクの書き込み用の光ピックアップ装置に用いられる  $\lambda/4$  板、および反射防止膜として用いられる  $\lambda/4$  板として用いることのできる位相差フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】  $\lambda/4$  板および  $\lambda/2$  板などに代表される位相差フィルムは、反射防止膜や液晶表示装置に関連する多くの用途に用いられている。しかし、 $\lambda/4$  板あるいは  $\lambda/2$  板と称していても、ある特定波長に対して  $\lambda/4$  や  $\lambda/2$  を達成しているものが大部分であった。特開平 5-27118 号および同 5-27119 号の各公報には、レターデーションが大きい複屈折性フィルムと、レターデーションが小さい複屈折性フィルムを、それらの光軸が互いに直交するように積層させた位相差フィルムが開示されている。二枚のフィルムのレターデーションの差が可視光域の全体にわたり  $\lambda/4$  または  $\lambda/2$  であれば、位相差フィルムは理論的には、可視光域の全体にわたり  $\lambda/4$  板または  $\lambda/2$  板として機能する。

【0003】 特開平 10-68816 号公報に、特定波長において  $\lambda/4$  となっているポリマーフィルムと、それと同一材料からなり同じ波長において  $\lambda/2$  となっているポリマーフィルムとを積層させて、広い波長領域で  $\lambda/4$  が得られる位相差フィルムが開示されている。特開平 10-90521 号公報にも、二枚のポリマーフィルムを積層することにより広い波長領域で  $\lambda/4$  を達成できる位相差フィルムが開示されている。特開平 2000-137116 号、国際特許出願 WO00/26705 号および同 WO00/65384 号の各明細書には、従来複数枚のポリマーフィルムを用いて得られていた広帯域  $\lambda/4$  板を一枚のポリマーフィルムで実現し、さらに、この  $\lambda/4$  板を反射型液晶表示装置に用いた場合に、十分にコントラスト特性を改善できることが記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このような  $\lambda/4$  板もしくは  $\lambda/2$  板などの位相差フィルムを実現するポリマーフィルムは、ロール状に巻き取られて偏光板メーカー

に出荷されることが多い。偏光板メーカーにおいては、入荷したロール状の位相差フィルムを巻き出して、偏光板（または偏光膜）などと貼り合わせる。このような工程に関しての本発明者の検討の結果、貼り合わせの工程において、位相差フィルム（ポリマーフィルム）の引掻強度が低いために、擦り傷やゴミを発生し、ウェブハンドリングしにくいという問題があった。また、貼り合わせ後の位相差フィルムと偏光板は、さらに液晶表示装置に貼り合わされる。このような貼り合わせの工程においても、位相差フィルムは製造設備に設けられた多数のロールにより搬送されるために、ロールによる擦り傷を生じたり、ゴミが付着する問題のあることがわかった。このような位相差フィルムの表面に発生した擦り傷や、位相差フィルムに付着したゴミは、液晶表示装置の表示画面上で、欠陥として現れる問題があった。

【0005】従って、本発明の目的は、 $\lambda/4$ 板（もしくは $\lambda/2$ 板）として利用できるポリマーフィルムからなる位相差フィルムの傷つきやゴミの付着を防止し、歩留まりの高いロール状の位相差フィルムを提供することにある。別の本発明の目的は、傷付きやゴミの付着を防止することで、位相差フィルムを、液晶表示装置などに\*

$$0.6 < (Re450) / (Re550) < 0.97 : (1)$$

$$1.01 < (Re650) / (Re550) < 1.4 : (2)$$

【0007】本発明の位相差フィルムロールは、ポリマーと溶媒とを含むポリマー溶液を溶液流延法により仮支持体上に流延して長尺状ポリマーフィルムを形成する工程、該ポリマーフィルムを仮支持体から剥離し、次いで延伸することにより所定の光学特性を有するポリマーフィルムからなる長尺状位相差フィルムを形成する工程、該位相差フィルムの少なくとも一方の表面に保護膜を剥離可能に設ける工程、そして保護膜が設けられた位相差フィルムをロール状に巻き取る工程を含む製造方法により有効に製造することができる。上記保護膜は、位相差フィルムとして用いるポリマーフィルムの、仮支持体に接していた側の面に設けることが好ましい。

【0008】本発明の位相差フィルムロールの好ましい態様は下記の通りである。

(1) 保護膜が、水溶性ポリマーからなる。

(2) 水溶性ポリマーが、ゼラチン、アルブミン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、プルラン、ザンタンガム、ベクチン、アルギン酸ソーダ、でんぷん、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリ-N-メチルピロリドン、ポリアクリルアミド、またはアクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、および無水マレイン酸共重合体のうちのいずれかの部分加水分解物である。

(3) 保護膜として、合成ポリマーから予め形成されたポリマーフィルムを用いる。

(4) 保護膜の厚さが、0.1乃至100 $\mu$ mの範囲に

\*代表される様々な用途に問題なく使用することを可能とすることにもある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、長尺状の位相差フィルムを、その少なくとも一方の面に剥離可能な保護膜が積層された状態でロール状に巻き取ることで、表面の傷やゴミの付着が防止できることを見出した。このような保護膜の詳細については後述する。本発明は、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)、波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)、および波長650nmで測定したレターデーション値(Re650)が、下記式(1)および(2)を満足する長尺状ポリマーフィルムからなり、そして該ポリマーフィルム面内の遅相軸方向の屈折率 $n_x$ 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 $n_y$ 、および厚み方向の屈折率 $n_z$ が、 $0.5 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$ の関係を満足する長尺状位相差フィルムが、その少なくとも一方の表面に、該フィルムの表面を傷付けることなく剥離可能な保護膜が積層された状態でロール状に巻き取られてなる位相差フィルムロールにある。

ある。

(5) ポリマーフィルムが、ポリカーボネートまたは変性ポリカーボネートからなる。

(6) ポリマーフィルムが、芳香族環を少なくとも二つ有し、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しない分子構造を有する化合物を含むセルロースアセテートフィルムである。

#### 【0009】

【発明の効果】本発明者は、ポリマーフィルムからなる長尺状位相差フィルムを、その少なくとも一方の表面に剥離可能な保護膜を積層した状態でロール状に巻き取ることで、位相差フィルム表面の傷付きやゴミの付着を防止することに成功した。位相差フィルムは、ロール状に巻き取られた状態で出荷され、偏光板（あるいは液晶表示装置）の製造工程において多数のロールにより搬送されることが多い。本発明の位相差フィルムロールは、位相差フィルムを用いた偏光板などの製造工程において、傷付きの発生する工程を経た後に所望の場所において表面に設けられた保護膜を剥離することができる。従って、本発明の位相差フィルムロールを用いることで、従来の位相差フィルムを取り扱う上で問題となっていた表面の傷付きなどを効果的に防止することができ、実用的な使用に適した位相差フィルムを提供することができる。本発明の位相差フィルムロールを液晶表示装置に用いることで、表示画面に現れる欠陥を減少できるため、液晶表示装置（または偏光板）の歩留まりを向上することができる。

## 【0010】

【発明の実施の形態】〔位相差フィルムロール〕本発明の位相差フィルムロールは、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)、波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)、および波長650nmで測定したレターデーション値(Re650)が下記式(1)および(2)を満たし、かつフィルム\*

$$0.6 < \text{Re}(450) / \text{Re}(550) < 0.97 \quad (1)$$

$$1.01 < \text{Re}(650) / \text{Re}(550) < 1.4 \quad (2)$$

【0011】レターデーション値(Re)は、下記式に従って算出する。

$$\text{レターデーション値(Re)} = (n_x - n_y) \times d$$

式中、 $n_x$ は、位相差フィルムの面内の遅相軸方向の屈折率(面内の最大屈折率)であり； $n_y$ は、位相差フィルムの面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率であり；そして、 $d$ は、位相差フィルムの厚さ(nm)である。

【0012】さらに、位相差フィルムは下記式を満足する。

$$0.5 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$$

式中、 $n_z$ は、位相差フィルムの厚み方向の屈折率である。液晶表示装置に用いた場合の視野角の観点から、

$$1.2 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 1.8 \text{ であることが好ましく、更に好ましいのは } 1.3 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 1.7 \text{ である。}$$

【0013】位相差フィルムを構成するポリマーフィルム(通常は一枚)の厚さは、5乃至1000 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、10乃至500 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、40乃至200 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、70乃至120 $\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

【0014】位相差フィルムを $\lambda/4$ 板として使用する場合は、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が100乃至125nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が120乃至160nmであり、そして、 $\text{Re}590 - \text{Re}450 \geq 2\text{nm}$ の関係を満足する。 $\text{Re}590 - \text{Re}450 \geq 5\text{nm}$ であることがさらに好ましく、 $\text{Re}590 - \text{Re}450 \geq 10\text{nm}$ であることが最も好ましい。波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が108乃至120nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)が125乃至142nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が130乃至152nmであり、そして、 $\text{Re}590 - \text{Re}550 \geq 2\text{nm}$ の関係を満足することが好ましい。 $\text{Re}590 - \text{Re}550 \geq 5\text{nm}$ であることがさらに好ましい。また、 $\text{Re}550 - \text{Re}450 \geq 10\text{nm}$ であることも好ましい。

【0015】位相差フィルムを $\lambda/2$ 板として使用する場合は、波長450nmで測定したレターデーション値

\* $\mu$ の面内の遅相軸方向の屈折率 $n_x$ 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 $n_y$ 、および厚み方向の屈折率 $n_z$ が、 $0.5 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$ の関係を満足する長尺状位相差フィルム(一枚のフィルムからなることが好ましい)の少なくとも一方の面に、剥離可能な保護膜を積層した状態でロール状に巻き取ることが得られる。

(Re450)が200乃至250nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が240乃至320nmであり、そして、 $\text{Re}590 - \text{Re}450 \geq 4\text{nm}$ の関係を満足する。 $\text{Re}590 - \text{Re}450 \geq 10\text{nm}$ であることがさらに好ましく、 $\text{Re}590 - \text{Re}450 \geq 20\text{nm}$ であることが最も好ましい

波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が216乃至240nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)が250乃至284nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が260乃至304nmであり、そして、 $\text{Re}590 - \text{Re}550 \geq 4\text{nm}$ の関係を満足することが好ましい。また $\text{Re}590 - \text{Re}550 \geq 10\text{nm}$ であることがさらに好ましく、 $\text{Re}590 - \text{Re}550 \geq 20\text{nm}$ であることが最も好ましい。また、 $\text{Re}550 - \text{Re}450 \geq 20\text{nm}$ であることも好ましい。

【0016】〔ポリマー〕位相差フィルムとして用いるポリマーフィルムを構成するポリマーに特に限定はないが、可視光の透過率が80%以上であるポリマーを用いることが好ましい。ポリマーの例としては、ポリカーボネート、変性ポリカーボネート、およびセルロースエステル(特に好ましくはセルロースアセテート)を挙げることができる。 $\lambda/4$ 板(もしくは $\lambda/2$ 板)を実現するのに好ましいセルロースエステルの詳細については、国際特許出願WO00/65384号明細書に、ポリカーボネートおよび変性ポリカーボネートの詳細については、国際特許出願WO00/26705号明細書に記載されている。

【0017】〔ポリマーフィルムの製造〕ポリマーフィルムは溶液流延法により製造する。溶液流延法で用いる溶媒として有機溶媒を用いるソルベントキャスト法によりポリマーフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、ポリマーを有機溶媒に溶解した溶液(ドープ)を用いてフィルムを製造する。有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エ

ーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-COO-$ および $-COO-$ ）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0018】炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。炭素原子数が3乃至12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が3乃至12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0019】一般的な方法でポリマー溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度（常温または高温）で処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合には、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。ポリマーの量は、得られる溶液中に10乃至40質量%含まれるように調整する。ポリマーの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温（0乃至40℃）でポリマーと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、ポリマーと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至110℃であ

る。

【0020】各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0021】溶解するポリマーがセルロースアセテートの場合、冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもポリマーを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でポリマーを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にポリマーを攪拌しながら徐々に添加する。ポリマーの量は、この混合物中に10乃至40質量%含まれるように調整することが好ましい。ポリマーの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0022】次に、混合物を-100乃至-10℃（好ましくは-80乃至-10℃、さらに好ましくは-50乃至-20℃、最も好ましくは-50乃至-30℃）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30乃至-20℃）中で実施できる。このように冷却すると、ポリマーと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を、冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0023】さらに、これを0乃至200℃（好ましくは0乃至150℃、さらに好ましくは0乃至120℃、

最も好ましくは 0 乃至 50℃) に加温すると、有機溶媒中にポリマーが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。加温速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、1000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして 100℃/秒が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を、加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

【0024】冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。なお、セルロースアセテート

(酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299) を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した 20 質量%の溶液は、示差走査熱量測定(DSC)によると、33℃近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス 10℃程度の温度で保存する必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの平均酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

【0025】調製したポリマー溶液(ドープ)から、溶液流延法(好ましくはソルベントキャスト法)により長尺状のポリマーフィルムを製造する。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が 18 乃至 35% となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許 2336310 号、同 2367603 号、同 2492078 号、同 2492977 号、同 2492978 号、同 2607704 号、同 2739069 号、同 2739070 号、英国特許 640731 号、同 736892 号の各明細書、特公昭 45-4554 号、同 49-5614 号、特開昭 60-176834 号、同 60-203430 号、同 62-115035 号の各公報に記載がある。

【0026】ドープは、表面温度が 10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延した 2 秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフ

ィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに 100 から 160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平 5-17844 号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。本発明に従い調製した溶液(ドープ)は、この条件を満足する。製造するフィルムの厚さは、40 乃至 120 μm であることが好ましく、70 乃至 100 μm であることがさらに好ましい。

【0027】[レターデーション上昇剤] ポリマーフィルム(特に好ましくはセルロースアセテートフィルム)には、レターデーション上昇剤を添加することが好ましい。レターデーション上昇剤としては、芳香族環を少なくとも二つ有し、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しない分子構造を有する化合物を使用できる。レターデーション上昇剤は、ポリマー(特に好ましくはセルロースアセテート) 100 質量部に対して、0.01 乃至 20 質量部の範囲で使用するが好ましい。少なくとも二つの芳香族環を有する化合物は、炭素原子 7 個分以上の π 結合性の平面を有する。二つの芳香族環の立体配座を立体障害しなければ、二つの芳香族環は、同一平面を形成する。ポリマーフィルムのレターデーションを上昇させるためには、複数の芳香族環により同一平面を形成することが重要である。本明細書において、「芳香族環」は、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。芳香族炭化水素環は、6 員環(すなわち、ベンゼン環)であることが特に好ましい。

【0028】芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5 員環、6 員環または 7 員環であることが好ましく、5 員環または 6 員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および 1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および 1, 3, 5-トリアジン環が好ましい。

【0029】レターデーション上昇剤が有する芳香族環の数は、2 乃至 20 であることが好ましく、2 乃至 12 であることがより好ましく、2 乃至 8 であることがさらに好ましく、2 乃至 6 であることが最も好ましい。3 以



上の芳香族環を有する場合、少なくとも二つの芳香族環の立体配座を立体障害しなければよい。二つの芳香族環の結合関係は、(a) 縮合環を形成する場合、(b) 単結合で直結する場合および (c) 連結基を介して結合する場合に分類できる(芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)。レターデーション上昇機能の観点では、(a) ~ (c) のいずれでもよい。ただし、(b) または (c) の場合は、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しないことが必要である。

【0030】(a) の縮合環(二つ以上の芳香族環の縮合環)の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ビフェニレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。(b) の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0031】(c) の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

c 1 :  $-CO-O-$

c 2 :  $-CO-NH-$

c 3 :  $-アルキレン-O-$

c 4 :  $-NH-CO-NH-$

c 5 :  $-NH-CO-O-$

c 6 :  $-O-CO-O-$

c 7 :  $-O-アルキレン-O-$

c 8 :  $-CO-アルケニレン-$

c 9 :  $-CO-アルケニレン-NH-$

c 10 :  $-CO-アルケニレン-O-$

c 11 :  $-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-$

c 12 :  $-O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-$

$CO-アルキレン-O-$

c 13 :  $-O-CO-アルキレン-CO-O-$

c 14 :  $-NH-CO-アルケニレン-$

c 15 :  $-O-CO-アルケニレン-$

【0032】芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。ただし、置換基は、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しないことが必要である。立体障害では、置換基の種類および位置が問題になる。置換基の種類としては、立体的に高い置換基(例えば、3級アルキル基)が立体障害を起こしやすい。置換基の位置としては、芳香族環の結合に隣接する位置(ベンゼン環の場合はオルト位)が置換された場合に、立体障害が生じやすい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

【0033】アルキル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基(例、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基)を有していてもよい。アルキル基の(置換アルキル基を含む)例には、メチル、エチル、 $n$ -ブチル、 $n$ -ヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチルおよび2-ジエチルアミノエチルが含まれる。アルケニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセニルが含まれる。アルキニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブチニルおよび1-ヘキシニルが含まれる。

【0034】脂肪族アシル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシが含まれる。アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置



換基（例、アルコキシ基）を有していてもよい。アルコキシ基の（置換アルコキシ基を含む）例には、メトキシ、エトキシ、ブトキシおよびメトキシエトキシが含まれる。アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノおよびエトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0035】アルキルチオ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。脂肪族アミド基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミドおよびn-オクタンスルホンアミドが含まれる。脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ、ジエチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノが含まれる。脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジエチルカルバモイルが含まれる。脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイルおよびジエチルスルファモイルが含まれる。脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイドが含まれる。非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノおよびモルホリノが含まれる。

【0036】レターデーション上昇剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい。レターデーション上昇剤の沸点は、260℃以上であることが好ましい。レターデーション上昇剤の具体例としては、特開2000-111914、同2000-275434号、PCT/JPO0/02619号明細書に記載の化合物があげられる。

【0037】[延伸によるRe値のコントロール]ポリマーフィルムは、延伸処理によって屈折率（面内の遅相軸方向の屈折率 $n_x$ 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 $n_y$ および厚み方向の屈折率 $n_z$ ）を調節することが好ましい。固有複屈折率が正であると、ポリマー鎖が配向した方向に屈折率が高くなる。このような固有複屈折率が正のポリマーを延伸すると、通常、屈折率は、 $n_x >$

$n_y \geq n_z$ となる。これは、面内の方向に配向したポリマー鎖が、延伸によってx成分が多くなり、z成分が最も小さくなるためである。これにより、 $0.5 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の関係を満足することができる。さらに、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$ の関係を満足するためには、一軸延伸の延伸倍率を制御するか、あるいはアンバランスな二軸延伸を実施して屈折率を調整すればよい。

【0038】具体的には、最大の延伸倍率 $S_A$ と、その延伸方向に垂直な方向の延伸倍率 $S_B$ とが、 $1 < S_A / S_B \leq 3$ の関係を満足するように、一軸延伸またはアンバランス二軸延伸を実施すればよい。延伸倍率は、延伸する前の長さを1とする場合の相対的な値である。 $S_B$ は、1未満の値となる（言い換えると収縮する）場合もある。上記式の関係を満足すれば、 $S_B$ は1未満の値であってもよい。さらに、延伸倍率は、正面レターデーションが $\lambda/4$ または $\lambda/2$ となるように調整する。

【0039】延伸処理は、同時処理であっても、逐次処理であってもよいが、ムラの観点から逐次延伸が好ましい。逐次延伸の場合、最大延伸する方向はフィルムの搬送方向と一致することが好ましく、ロール間延伸法を用いることが好ましい。該延伸方法の場合、ロール間距離（L）と該フィルム幅（W）の比である $L/W$ を大きくすれば、するほど幅方向でのムラは小さくなり、最低でも2.0以上とすることが必要である。ウェブをハンドリングする上でロール間距離が大きくなりすぎると、ハンドリングが不安定になるため、 $L/W$ は5.0以下であることが好ましい。従って、位相差フィルムを得るには $L/W$ が、2.0乃至5.0の範囲にあることが好ましく、2.5乃至4.0の範囲にあることが、さらに好ましい。該延伸方向と垂直方向に延伸する場合には、テーパー延伸装置を用いることが好ましい。

【0040】延伸温度はポリマーのガラス転移温度より10℃以上高く、結晶化温度より20℃以上低い温度が好ましく、ガラス転移温度より10℃以上高く、結晶化温度より40℃以上低い温度がさらに好ましい。ここで、ガラス転移温度と結晶化温度は示差走査熱量計（DSC）を用い、昇温速度10℃/minで測定したときの値である。延伸速度は特に制限はないが、1%/秒乃至40%/秒の範囲にあることが好ましい。40%/秒以上の延伸速度の場合には、レターデーションのムラが発生しやすい。延伸処理は、複数回行われてもよく、同時処理であっても逐次処理であってもよい。延伸時の残留溶剂量は、共流延法で製膜したフィルムである場合、0乃至5質量%の範囲にあることが好ましく、0乃至2質量%の範囲にあることがさらに好ましい。単層流延法の場合には5乃至60質量%の範囲にあることが好ましく、10乃至50質量%の範囲にあることがさらに好ましく、10乃至40質量%の範囲にあることが最も好ましい。

【0041】延伸処理したフィルムに熱処理を施しても良い。熱処理温度はポリマーフィルムのガラス転移温度より20℃低い値から10℃高い温度で行うことが好ましい。熱処理時間は1秒間乃至3分間の範囲にあることが好ましく、1秒間乃至2分間の範囲にあることがさらに好ましく、1秒間乃至1分間の範囲にあることが最も好ましい。加熱方法はゾーン加熱であっても、赤外線ヒータのような部分加熱であっても良い。

【0042】〔保護膜〕本発明において、長尺状ポリマーフィルムからなる位相差フィルムの少なくとも一方の面には、剥離可能な保護膜が設けられる。保護膜はポリマー溶液を塗布することにより設けてもよいし、予め作製したポリマーフィルムを貼り合わせることににより設けても良い。保護膜を設けた後に、位相差フィルムをロール状に巻き取ることで本発明の位相差フィルムロールが得られる。保護膜の厚さは、0.1乃至100μmの範囲にあることが好ましい。

【0043】保護膜をポリマー溶液の塗布により設ける場合、ポリマーとしては無色透明なポリマーを用いることが好ましい。ベタ付きを防ぐために、ポリマーのT<sub>g</sub>は室温(25℃)以上であることが好ましい。ポリマーは、位相差フィルムを溶剤で犯す懸念のない水または溶剤に可溶なポリマーであることが好ましい。水溶性ポリマーの例としては、ゼラチン、アルブミン等のタンパク質、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、プルラン、ザンタンガム、ペクチン、アルギン酸ソーダ、でんぷん等の糖誘導体、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリ-N-メチルピロリドン、ポリアクリルアミド、そしてアクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、および無水マレイン酸共重合体の部分加水分解物等の合成ポリマー等が挙げられる。

【0044】また位相差フィルムに影響のない溶剤を用いる場合には、その溶剤に可溶なポリマーを用いればよい。このようなポリマーの例としては、セルロースブチレートフタレート、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン-ビニルトルエン、ポリブチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル等の合成ポリマーが挙げられる。位相差フィルムとして用いられるポリマーフィルムを犯す懸念のない溶剤を適宜選定し、その溶剤と、その溶剤に可溶なポリマーから塗布液を作製して、保護膜を塗設すればよい。また、保護膜の塗設は、公知の方法(例えば、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法、ロールコーティング法など)により実施することができる。

【0045】位相差フィルムとしてセルロースアセター

トフィルムを用いる場合、位相差フィルムに影響のない溶剤の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール、シクロヘキサノール、エーテル、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、四塩化炭素などを挙げることができる。位相差フィルムとしてポリカーボネートフィルムを用いる場合、位相差フィルムに影響のない溶剤の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール、ベンジルアルコールなどを挙げることができる。塗布液の塗れ性を良好にするために、位相差フィルム表面に、コロナ、グロー、あるいは火炎処理のような処理を施すことが好ましい。

【0046】また、保護膜として、予め作製したポリマーフィルムを貼り合わせる場合には、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびポリ塩化ビニリデン等の薄いフィルムを(加圧ローラなどを用いて)ラミネートすればよい。

【0047】保護膜の力学的強度を更に良化させるために、用いられるポリマーを架橋させることができる。また保護膜中にはこれらのポリマー以外に、接着を防ぐためのマッド剤、滑り性を良化させるための滑り剤、帯電防止のための帯電防止剤等を添加してもよい。

【0048】本発明の位相差フィルムは、ポリマー(好ましくはポリカーボネート系ポリマー、もしくはセルロース系ポリマー)と溶媒とを含むポリマー溶液を溶液流延法により仮支持体(バンドもしくはドラムなど)上に流延して長尺状ポリマーフィルムを形成する工程、該ポリマーフィルムを仮支持体から剥離し、次いで延伸することにより所定の光学特性を有するポリマーフィルムからなる長尺状位相差フィルムを形成する工程、該位相差フィルムの少なくとも一方の表面に保護膜を剥離可能に設ける工程、そして保護膜が設けられた位相差フィルムをロール状に巻き取る工程を経ることで製造することができる。保護膜は、位相差フィルムとして用いるポリマーフィルムの、仮支持体に接していた側の面に設けることが好ましい。

【0049】保護膜は、位相差フィルムの温度が10乃至50℃の範囲にある状態で設けることが好ましく、温度が高い場合には冷風を吹き付けるなど適当な方法で冷却することが好ましい。

【0050】〔円偏光板〕λ/4板と偏光膜とを、λ/4板の面内の遅相軸と偏光膜の偏光軸との角度が実質的に45°になるように積層すると円偏光板が得られる。実質的に45°とは、40乃至50°であることを意味する。λ/4板の面内の遅相軸の平均的な方向と偏光膜の偏光軸との角度は、41乃至49°であることが好ましく、42乃至48°であることがより好ましく、43乃至47°であることがさらに好ましく、44乃至46°であることが最も好ましい。偏光膜には、ヨウ素系偏

光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエチレン系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。偏光膜の偏光軸は、フィルムの延伸方向に垂直な方向に相当する。偏光膜の $\lambda/4$ 板とは反対側の面には、透明保護膜を設けることが好ましい。

【0051】[反射型液晶表示素子]反射型液晶表示装置は、下基板、反射電極、下配向膜、液晶層、上配向膜、透明電極、上基板、 $\lambda/4$ 板、そして偏光膜からなる。下基板と反射電極が反射板を構成する。下配向膜～上配向膜が液晶セルを構成する。 $\lambda/4$ 板は、反射板と偏光膜との間の任意の位置に配置することができる。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を設ける。カラーフィルター層は、反射電極と下配向膜との間、または上配向膜と透明電極との間に設けることが好ましい。反射電極の代わりに透明電極を用いて、別に反射板を取り付けてもよい。透明電極と組み合わせて用いる反射板としては、金属板が好ましい。反射板の表面が平滑であると、正反射成分のみが反射されて視野角が狭くなる場合がある。そのため、反射板の表面に凹凸構造（特許275620号公報記載）を導入することが好ましい。反射板の表面が平坦である場合は（表面に凹凸構造を導入する代わりに）、偏光膜の片側（セル側あるいは外側）に光拡散フィルムを取り付けてもよい。

【0052】液晶セルは、TN (twisted nematic) 型、STN (Supper Twisted Nematic) 型またはHAN (Hybrid Aligned Nematic) 型であることが好ましい。TN型液晶セルのツイスト角は、40乃至100°であることが好ましく、50乃至90°であることがさらに好ましく、60乃至80°であることが最も好ましい。液晶層の屈折率異方性 ( $\Delta n$ ) と液晶層の厚み ( $d$ ) との積 ( $\Delta n d$ ) の値は、0.1乃至0.5  $\mu m$  であることが好ましく、0.2乃至0.4  $\mu m$  であることがさらに好ましい。

【0053】STN型液晶セルのツイスト角は、180乃至360°であることが好ましく、220乃至270°であることがさらに好ましい。液晶層の屈折率異方性 ( $\Delta n$ ) と液晶層の厚み ( $d$ ) との積 ( $\Delta n d$ ) の値は、0.3乃至1.2  $\mu m$  であることが好ましく、0.5乃至1.0  $\mu m$  であることがさらに好ましい。

【0054】HAN型液晶セルは、片方の基板上では液晶が実質的に垂直に配向しており、他方の基板上のプレ\*

\*チルト角が0乃至45°であることが好ましい。液晶層の屈折率異方性 ( $\Delta n$ ) と液晶層の厚み ( $d$ ) との積 ( $\Delta n d$ ) の値は、0.1乃至1.0  $\mu m$  であることが好ましく、0.3乃至0.8  $\mu m$  であることがさらに好ましい。液晶を垂直配向させる側の基板は、反射板側の基板であってもよいし、透明電極側の基板であってもよい。

【0055】反射型液晶表示装置は、印加電圧が低い時に明表示、高い時に暗表示であるノーマリーホワイトモードでも、印加電圧が低い時に暗表示、高い時に明表示であるノーマリーブラックモードでも用いることができる。ノーマリーホワイトモードの方が好ましい。

【0056】[ゲストホスト反射型液晶表示素子]ゲストホスト反射型液晶表示素子は、下基板、有機層間絶縁膜、金属反射板、 $\lambda/4$ 板、下透明電極、下配向膜、液晶層、上配向膜、上透明電極、光拡散板、上基板および反射防止層が、この順に積層された構造を有する。下基板および上基板は、ガラス板またはプラスチックフィルムからなる。下基板と有機層間絶縁膜との間には、TF Tが取り付けられている。液晶層は、液晶と二色性色素との混合物からなる。液晶層は、スパーサーにより形成されているセルギャップに液晶と二色性色素との混合物を注入して得られる。光拡散板を設ける代わりに、金属反射板の表面に凹凸を付けることで、金属反射板に光拡散機能を付与してもよい。反射防止層は、反射防止機能に加えて、防眩機能も有していることが好ましい。

【0057】位相差フィルムロールを切断して得られる $\lambda/4$ 板は、上記で説明した反射型液晶表示素子の $\lambda/4$ 板として好ましく使用できる。 $\lambda/4$ 板を備えた反射型液晶表示素子については、特開平6-222350号、同8-36174号、同10-268300号、同10-292175号、同10-293301号、同10-311976号、同10-319442号、同10-325953号、同10-333138号、および同11-38410号の各公報に記載がある。

【0058】

【実施例】[比較例1]

(位相差フィルムロールAの作製) 下記の組成物を混合して、セルロースアセテート溶液（ドープ）を調製した。

【0059】

#### セルロースアセテート溶液組成

セルロースアセテート（酢化度59.5%）	120質量部
トリフェニルホスフェート	9.36質量部
ビスフェニルジフェニルホスフェート	4.68質量部
下記のレターデーション上昇剤	1.2質量部
トリペンジルアミン	2.4質量部

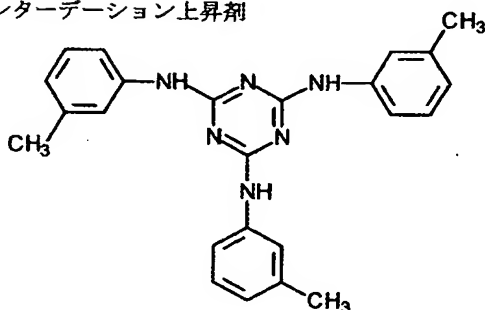
19  
メチレンクロリド  
メタノール  
n-ブタノール

20  
543.14質量部  
99.35質量部  
19.87質量部

【0060】

【化1】

レターデーション上昇剤



【0061】バンド流延機を用いてドープを製膜バンド上に流延し、室温で1分間乾燥後、さらに45℃で5分間乾燥した。乾燥後のセルロースアセテートフィルム中の溶剤残留量が30質量%の状態、フィルムをバンドから連続的に剥離し、120℃で10分間乾燥した後、130℃で流延方向と平行な方向に1.52倍の倍率で延伸して長尺状位相差フィルムを作製した。延伸の際には、フィルムの延伸方向と垂直な方向は自由に収縮できるようにした。L/W比が2.7となるように延伸間距離（ロール間延伸法におけるロール間距離）を調整した。また、延伸したときの応力は5.5 kg/mm<sup>2</sup>であった。さらに長尺状位相差フィルムを120℃で30分間乾燥して溶剤残留量が0.1質量%となった後にロール状に巻き取り、厚さが107 μmの位相差フィルムロールAを得た。

【0062】位相差フィルムロールAの外周部からサンプルを切断し、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長450 nm、550 nm、590 nm、および650 nmにおけるレターデーション値（Re）を測定したところ、それぞれ、120.5 nm、137.5 nm、143.4 nm、147.1 nmであった。したがって、このセルロースアセテートフィルムは、広い波長領域でλ/4を達成していた。さらに、アッペ屈折率計による屈折率測定と、レターデーションの角度依存性の測定から、波長550 nmにおけるフィルム面内の遅相軸方向の屈折率n<sub>x</sub>、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率n<sub>y</sub>および厚み方向の屈折率n<sub>z</sub>を求め、(n<sub>x</sub>-n<sub>z</sub>)/(n<sub>x</sub>-n<sub>y</sub>)の値を計算したところ、1.50であった。

【0063】【比較例2】

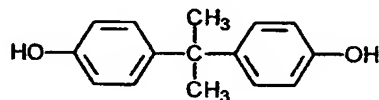
（位相差フィルムロールBの作製）反応槽に水酸化ナトリウム水溶液及びイオン交換水を仕込み、これに下記構造を有するモノマーA、およびBをモル比でA:B=32:68となるように溶解させ、少量のヒドロサルフ

アイドを加えた。次にこれに塩化メチレンを加え、20℃でホスゲンを約60分かけて吹き込んだ。さらにp-tert-ブチルフェノールを加えて乳化させた後、トリエチルアミンを加えて30℃で約3時間攪拌して反応を終了させ、ポリカーボネート重合体を得た。この重合体をメチレンクロライドに溶解させ、固形分濃度15質量%のドープを作製した。

【0064】

【化2】

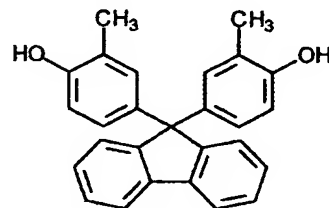
モノマーA



【0065】

【化3】

モノマーB



【0066】バンド流延機を用いてドープを製膜バンド上に流延し、室温で1分間乾燥後、45℃で15分間乾燥した。乾燥後のポリカーボネートフィルム中の溶剤残留量が30質量%の状態、フィルムをバンドから連続的に剥離し、120℃で5分間乾燥した後、130℃で流延方向とは直交する方向に約1.0倍の倍率で延伸し、さらに流延方向と平行な方向に温度200℃で2.5倍の倍率で延伸して長尺状位相差フィルムを作製した。延伸の際には、フィルムの延伸方向と垂直な方向は自由に収縮できるようにした。L/W比が3.7となるように延伸間距離を調整した。また、延伸したときの応力は0.5 kg/mm<sup>2</sup>であった。さらに長尺状位相差フィルムを180℃で30分間乾燥して溶剤残留量が0.1質量%となった後にロール状に巻き取り、厚さが95 μmの位相差フィルムロールBを得た。

【0067】位相差フィルムロールBの外周部からサンプルを切断し、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長450 nm、550 nm、590 nm、650 nmにおけるレターデーション値（Re）を測定したところ、それぞれ、105.3 nm、140.0 nm、154.0 nm、158.3 nmであった。したがって、このポリカーボネートフィルムは、広い波長領域でλ/4を達成していた。さらに、ア

ッペ屈折率計による屈折率測定と、レターデーションの角度依存性の測定から、波長 550nm におけるフィルム面内の遅相軸方向の屈折率  $n_x$ 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率  $n_y$  および厚み方向の屈折率  $n_z$  を求め、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$  の値を計算したところ、1.60 であった。

【0068】【実施例 1】比較例 1 および 2 で作製した位相差フィルムロールのそれぞれについて、片面（製膜バンドに接していた側の面）に、厚さ 70  $\mu\text{m}$  の市販のラミネートフィルム（サンエー科学（株）製、商品名 P

AC-2-70G）を保護膜として、ラミネーターで張り合わせ、ロール状に巻き取り、本発明の位相差フィルムロール CA（位相差フィルムロール A を用いた）および CB（位相差フィルムロール B を用いた）を得た。

【0069】【実施例 2】比較例 1 および 2 で作製した位相差フィルムロールのそれぞれについて、片面（製膜バンドに接していた側の面）に、680ゼラチン 5 質量%、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 0.05 質量%を含む水溶液をワイヤーバーにより塗布、そし\*

\*で乾燥して、1  $\mu\text{m}$  厚の保護膜を設け、ロール状に巻き取り、本発明の位相差フィルムロール DA（位相差フィルムロール A を用いた）および DB（位相差フィルムロール B を用いた）を得た。

【0070】【傷の評価】表面粗さ  $R_a$  が 1.0、直径が 150mm のロールを 10 本平行に並べて、実施例 1 および 2 で作製した位相差フィルムロールを、その保護膜がロール側となるようにして、テンション 10Kg/幅、そしてライン速度 50m/分の条件で走行させた。同様に比較例 1 および 2 で作製した位相差フィルムロールについても 10 本のロールを走行させた。ロールを走行させた後の位相差フィルムロールについて、表面の傷の状態を目視にて評価した。実施例 1 および 2 で作製した位相差フィルムロールについては、保護膜を剥離した後に傷の評価を行った。位相差フィルムロール表面の傷を評価した結果を第 1 表に示す。

【0071】

【表 1】

第 1 表

傷の評価		
比較例 1	位相差フィルムロール A	表面に無数の傷(走行方向に平行)
比較例 2	位相差フィルムロール B	表面に無数の傷(走行方向に平行)
実施例 1	位相差フィルムロール CA	傷なし
	位相差フィルムロール CB	傷なし
実施例 2	位相差フィルムロール DA	傷なし
	位相差フィルムロール DB	傷なし

【0072】さらに、実施例および比較例で作製した位相差フィルムロールと、偏光膜とを粘着剤を用いて連続的に貼り合わせて、それぞれロール状の偏光板を作製した。この際、実施例で作製した位相差フィルムロールを用いる場合には、偏光膜が、位相差フィルムロールの保護膜が設けられた面とは反対側の面に配置されるようにして貼り合わせた。得られた偏光板を切断して（実施例※

※で作製した位相差フィルムロールを用いる場合には保護膜を剥離した後に）液晶表示装置に実装した。その結果、実施例で作製した位相差フィルムロールから得られた偏光板を実装した液晶表示装置は、比較例の位相差フィルムロールから得られた偏光板を実装した場合に比べて、表示画面上に現れる欠陥や、付着したゴミが大幅に減少した。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

B 2 9 L 11:00

B 2 9 L 11:00

C 0 8 L 1:12

C 0 8 L 1:12

F ターム(参考) 2H049 BA03 BA06 BA07 BB33 BB44  
BB49 BB54 BC03 BC22  
4F071 AA09 AA50 AA78 AF30 AF31Y  
AF35Y AH16 BA02 BB02  
BC01 BC02  
4F210 AA01 AG01 AG03 AH73 QC02  
QG01 QG18